



TITLE:

硝子表面の酸處理に就て

AUTHOR(S):

土橋, 正二

---

CITATION:

土橋, 正二. 硝子表面の酸處理に就て. 物理化學の進歩 1941, 15(4): 109-117

ISSUE DATE:

1941-07-31

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46277>

RIGHT:

# 硝子表面の酸處理に就て

土 橋 正 二\*

## I. 緒 言

一般に硝子表面(特に此所で問題にするのは、よく研磨した光學硝子表面であるが)には、水分或ひは塵埃及びグリース等に依る薄い膜が出来てゐて、之が長年月経過する中に硝子の表面を汚したり、侵蝕したりする原因となる場合が少なくない。<sup>1)</sup> 故に防曇上の見地より考へた場合に於ても硝子表面の性質と云ふ事は問題になるのであり、又純學問的興味及び最近特に光學器械の性能を増大する爲の薄膜の形成と云ふ事が問題になつて來たのである。

光學器械の性能を増加する爲めには色々の條件がある事は勿論であるが、之に使用する光學硝子の光線反射を減少せしめる事に依り、光線透過率を増大せしめると云ふ事は最も大切な條件の一つである。硝子表面の反射を減少せしめる目的に依つて行はれた表面處理法は、現在迄の所次の三つに分類出来ると思ふ。<sup>2)</sup>

### (1) Built-up film に依る方法

之は G. E. Co. の I. Langmuir 及び K. Blodgett<sup>3)</sup> に依り行はれ發展せしめられたる方法であり、硝子表面に主として金屬石鹼の薄膜を附着せしめる方法である。

### (2) High vacuum evaporation に依る方法

之は Massachusetts Institute of Technology の Professor C. H. Cartwright 及 A. F. Turner<sup>4)</sup> に依り行はれ、J. Strong<sup>5)</sup> 共他の人々に依り發展せられたる方法で、高真空中に於て硝子表面に主として金屬弗化物を蒸發法に依り附着せしめる方法である。

### (3) glass etching に依る方法

硝子表面の酸化物等を酸に依り溶解せしめて取り去り、後に基底物質よりも屈折率の小さな Silica の膜を残すと云ふ方法である。此の現象に關しては古くより D. Taylor 等に依り氣付かれてはゐたのであるが、最近 Mellon Institute の F. L. Jones, H. J. Homer 等に依り新しく取り上げられて盛んに研究せられる様になつたのである。

故に (1), (2) の方法は他の機會に譲るとして、今回は第 3 の方法のみについて紹介して見ようと思ふ。

## II. 光線透過率増大を目的とせる研究

### (A) 理論的考察

本紹介に於ては實驗を主として述べる目的なる故、それに必要な理論について簡単に觸れておく。

H. D. Taylor,<sup>6)</sup> F. Kollmorgen<sup>7)</sup> 時代には一つの面に於ける光線透過率  $T$  は次の如き Fresnel 式に従ふものと考へて居た。

$$T = 1 - \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2 \quad n \text{ は硝子の屈折率}$$

\* 東京芝浦電氣株式会社マツダ支社研究所。

故に  $n=1.5$  なる硝子の場合に透過率は下の如く 92.16 % となる.

$$T = 1 - \left( \frac{0.5}{2.5} \right)^2 \approx 0.96 \quad 0.96 \times 0.96 = 0.9216$$

然るに  $n$  なる屈折率の上に  $n$  より小なる屈折率を有する薄膜を附けたとすると (例へば 1.3 なる物の薄膜だとすると), 透過率は 95.67 % となり増大するわけである.

$$T = 1 - \left( \frac{1.5-1.3}{1.5+1.3} \right)^2 \approx 0.995 \quad T' = 1 - \left( \frac{1.3-1}{1.3+1} \right)^2 \approx 0.983$$

$$\therefore 0.983 \times 0.995 \times 0.995 \times 0.983 = 0.9567$$

但し此の場合には, 反射光線で硝子表面を見た時に干渉色の表はれる事に氣付いてはゐるのであるが, 屈折率の最良の條件, 及び層の厚さ等に關する理論的研討は何等なされてゐなかつたのである.

近年になり K. Blodgett, H. Schröder 等の人々に依り此の現象に對して理論的にも説明が加へられる様になつた.

K. Blodgett に依れば<sup>9)</sup> 透過率は下の如く表はされる.

$$T = E(1 - I_R)(1 - \alpha t)$$

此所で  $E$  は投射した光の強度,  $I_R$  は反射光線の強度,  $\alpha$  は單位距離に於ける吸収,  $t$  は光の通る距離を表はす. 更に  $I_R$  は次の如く表はされる.

$$I_R = B^2 + C^2 + 2BC \cos (2\pi D/\lambda)$$

此所で  $B$  及び  $C$  は夫々空氣薄膜薄膜, 硝子面に於て反射される光の amplitude であつて, Fresnel 式に従へば,

$$B = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, \quad C = \frac{n_1 - n_g}{n_1 + n_g}$$

$n_0, n_1, n_g$  は夫々空氣, 薄膜, 硝子の屈折率. 更に

$$D = 2n_1 d \cos r_1$$

$d$  は薄膜の厚さ,  $r_1$  は投射角  $i$  なる時の薄膜内の屈折角,  $\lambda$  は使用せる光の波長.

故に  $d$  が變化すれば種々の波長に對して  $I_R$  の値は異り, 白色光で見た時に干渉色が現はれるわけである. 而して垂直光線に對して  $I_R$  が最小になる條件を求むれば,

$$n_1^2 = n_g n_0, \quad d = \frac{\lambda}{4} (2n+1) \quad n \text{ は正の整数}$$

所が H. Schröder に依ると<sup>9)</sup> 酸處理を行つた後に出来る薄膜の屈折率が均一に  $n_1$  であるかどうか疑問視されて, 實驗的結果と理論的考察との喰ひ違ひより  $n_1$  は均一ではなく,  $\frac{dn_1}{dx}$  なる gradient を以て移行すると考へる方が良いと云はれてゐる. 此の際に於ても硝子の内部に最も近い均一層の屈折率を  $\bar{n}$  とすれば, 次の如き條件の時が

$$\bar{n}^2 = n n_0$$

反射は最小である.

## (B) 實驗方法並びに結果

研究報告の發表せられたる年代順に記述する.

### a) H. Dennis Taylor (1904)<sup>10)</sup>

1892年頃 Taylor は長い間空氣中に放置せる或種の光學硝子は, 新しく研磨した物よりも光線をよく通すと云ふ事を見出した. 彼は之に關聯して行つた實驗に依り特許を取つた.

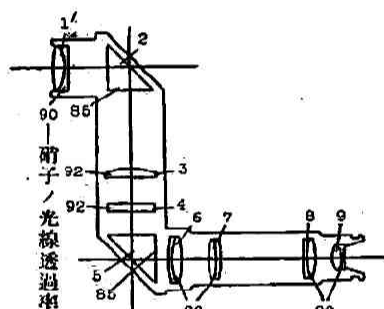
此の實驗に使用せる溶液は4倍に薄めた硝酸、亞硫酸、硫化アムモニウム及び硫化水素水である。

Dense barium crown 硝子の新しく研磨した物を硫化水素で飽和した水溶液中に褐色の干渉色が出る迄浸して置くと反射が40%に減少する。而して透過は處理前94.5%だつたのが、處理後97.5%に増加してゐた。實驗結果から云ふと、硝酸を過剰に加へた硫化アンモニウムが最も良かった。

Dense flint 硝子の場合には適當な水溶液はなく、黄色石鹼又は軟石鹼で處理すると好いが常に同じ條件にする事が出来なかつた。Lighter flint, silicate, baryta light flint 硝子はかすかに汚れを生ずる程度より作用がなかつた。

#### b) E. Kollmorgen (1916)<sup>7)</sup>

本論文は telescope 及び同類の光學器械の光學硝子表面の反射及び吸収に依る光の損失を考察し、表面を化學的に處理する事に依り反射を減少せしめて光線透過率を良くしようとする研究である。



第一圖

第一圖の如き gun sight の様な場合には全體としての光線透過率は

$$0.9 \times 0.85 \times 0.92 \times 0.92 \times 0.85 \times 0.90 \times 0.90 \times 0.90 \times 0.90 = 0.362$$

36.2%であり、吸収をも考慮に入れると32.5%の光丈より透過し得ない。

潜水艦の潛望鏡に至つては、米國海軍に於て1916年に使用してゐた物は19%の光丈より透過し得ないのである。

其所で著者はアムモニウム水溶液中に硫化水素を吹き込んだ溶液(恐らく多硫化アムモニウムになつてゐるだらう。)中に種々の硝子を浸して見た。

Barium crown 硝子の場合には第一表に示される如く60秒間浸した場合が透過率96%で最良であつた。Flint 硝子の場合には95%が最大で

第一表

Borosilicate crown 硝子の場合には作用しなかつた。

此の表面に生成せる物質に就ては論議の際に Dr. Louis Bell は珪酸鉛と過剰の silica が固溶體の形で存在するのではなからうかと述べてゐる。

#### c) I. L. Bugbee (1919)<sup>9)</sup>

此の特許は研磨の際同時に化學的處理を施さんとする物であつて、アムモニウム水溶液中に硫化水素を吹き込んで置き、それに過酸化鐵を加へた水溶液を豫め調製して置く。而して光學硝子を研磨する時に研磨剤に前の溶液を混合して使用し、研磨及び化學的處理を同時に行つて光線透過率の大なる硝子を得んとするのである。

實驗結果の記載無き爲めに透過度等に就ては不明である。

#### d) M. P. Amy (1927)<sup>10)</sup>

本論文は硝子表面の反射が酸處理に依り如何に變化するかを調べた研究である。

實驗に際しては硝子を鹽酸、苛性カリ、硝酸で簡單に洗つた後、硫酸アムモニウムの2倍に

薄めた水溶液中に浸す。或る時間浸した後取り出すと、直ぐ薄い鹽酸溶液に入れて反應を止める。

$$P = \left( \frac{n-1}{n+1} \right)^2$$

として反射率を表はすとすれば浸漬時間と  $P$  との関係は異なる屈折率の硝子について第二表の如し。60 秒間浸漬せる場合が最良である。

第二表

| 時 間<br>sec. | P の 値     |           |          |
|-------------|-----------|-----------|----------|
|             | $n=1.524$ | $n=1.580$ | $n=1.77$ |
| 0           | 0.0427    | 0.0518    | 0.0773   |
| 15          | 0.0315    | 0.0446    | 0.0542   |
| 30          |           | 0.0400    | 0.0540   |
| 45          | 0.0303    | 0.0348    | 0.0486   |
| 60          | 0.0282    |           | 0.0463   |
| 75          |           | 0.0360    | 0.0468   |
| 80          | 0.0384    |           |          |
| 90          |           | 0.0369    |          |
| 105         |           |           | 0.0484   |
| 150         |           | 0.0428    |          |
| 210         |           | 0.0420    |          |
| 230         | 0.0396    |           |          |

濃度の影響について調べた結果、薄めない時及び 3 倍に薄めた時は、何れも  $P$  の最小の値が 2 倍に薄めた時よりも悪い事が分つた。(第三表参照)

第三表

| 時 間<br>sec. | P の 値 |         |
|-------------|-------|---------|
|             | 薄めない時 | 3倍に薄めた時 |
| 0           | 0.043 | 0.042   |
| 15          |       | 0.040   |
| 30          | 0.040 | 0.037   |
| 45          | 0.036 |         |
| 60          | 0.030 | 0.0365  |
| 75          | 0.034 | 0.038   |
| 90          |       | 0.040   |

 $n=1.524$ 

水溶液の温度は此の場合には大して影響を及ぼさなかつた。

e) K. B. Blodgett (1939)<sup>19)</sup>

屈折率 1.61~1.72 の鉛硝子及びバリウム硝子を硝酸で處理すると、屈折率が熔融石英と同じく 1.46 なる薄膜が出来る。此の薄膜を 0.25  $\mu$  の厚さにすると反射が減少する。

實驗方法としては、新しく研磨するか、又は沸騰せる 1/5-N 苛性ソーダ溶液で洗つた後に 1% の硝酸溶液中に浸すのである。此の際洗ふ操作をやらないと表面の汚れの爲に中々酸に侵されない。

結果の一例は次の第四表の如し。

第四表

| 試 料     | 光 の 反 射    |            |
|---------|------------|------------|
|         | $n_g=1.72$ | $n_g=1.61$ |
| 處理した硝子  | 2.4%       | 2.83%      |
| 處理しない硝子 | 11.2%      | 9.66%      |

第五表

| 時 間     | 層 の 厚 さ |       |
|---------|---------|-------|
|         | $N_A$   | $N_B$ |
| 15 sec. | 30      | 32    |
| 1 min.  | 47      | 51    |
| 3 "     | 70      | 72    |
| 8 "     | 109     |       |
| 9 "     |         | 113   |

$N$ .....No. of layers Ba-Stearate  
( $nt=36 \text{ \AA}$  per layer)

猶沸騰せる硝酸溶液中に  $t$  分間浸した時に生ずる薄膜の厚さを Built-up film の方法で着けた Ba-Stearate の薄膜の層の数と比較して見ると次の第五表の如くなる。

f) A. Smakula (1940)<sup>11)</sup>

本論文は光學硝子の表面反射の爲めに光線透過率がどれ位ひ損失を受けるかに付いて考へ、更に表面を化學的に處理する事に依つて光線透過度を増大せしめ得たる結果について記述せるものである。

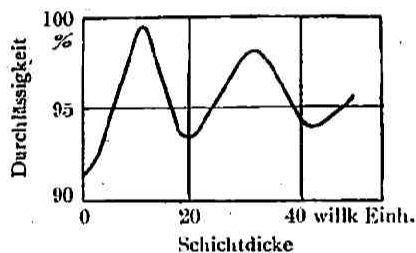
硝子表面を硫化水素及び硫化アモモニウムで處理すると、表面の金屬酸化物が溶解して取れてしまひ、後に屈折率の小なる膜が出来る。此の實驗に於て Silica の含有量の多い物程侵され難かつたと云ふ事は注意すべき事である。

反射面の數と反射に依る光の損失の處理前及び處理後に於ける値は第六表の如し。

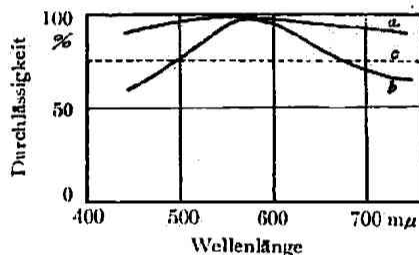
第 六 表

| 反射面の數   | 2   | 4    | 6    | 8    | 10   | 12   |
|---------|-----|------|------|------|------|------|
| 反射に依る損失 | 7.8 | 15.0 | 21.7 | 27.8 | 33.5 | 38.7 |
| 處理前     |     |      |      |      |      |      |
| 處理後     | 1.0 | 2.0  | 3.0  | 3.9  | 4.9  | 5.9  |

猶透過度と層の厚さ及び波長との關係は、第二圖、第三圖の如し。



第 二 圖



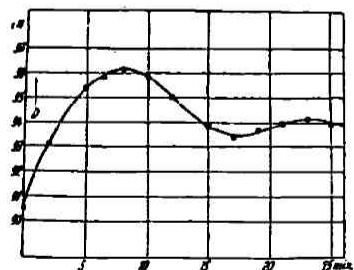
a...1 ordnung, b...2 ordnung, c...normale glasflächen.

第 三 圖

g) H. Schröder (1941)<sup>12)</sup>

本論文は化學的に變化した表面を有する光學硝子の特性に關するものであつて、12種類の光學硝子について調べてゐる。

測定は平行光線中で硝子を移動さす事に依つて Photocell を使つて調べてゐる。



Zeitlicher Verlauf der Durchlässigkeit während der chemischen Einwirkung

第 四 圖

Barikrown 硝子に對する酸處理過程の時間的經過を第四圖に示した。透過率の最も良いのは白色光に對して反射する際に紫色に見える時である。此の際に使用せる藥品の種類、溫度、濃度等に關する記述は見られない。

理論的考察の項で述べた數値と實驗値との差は層が均一につまつてゐないと云ふ事である。此の原因として考へられる事は硝子表面の Feuchtigkeit であつて、此の水の層の厚さは大氣中の水蒸氣壓に依り變るわけであるが、此の部分的な水分を取る爲めには 150°C で短時間熱すると良いと述べてゐる。

h) F. L. Jones 及 H. J. Homer (1940~41)<sup>13)</sup>

著者達は今迄の研究結果を参照しつゝ廣範圍に互つて研究を行つた。

其の結果に依ると光線透過度に於ては evaporated method よりも劣るが強度に於ては、はるかに大なる薄膜が得られると述べてゐる。

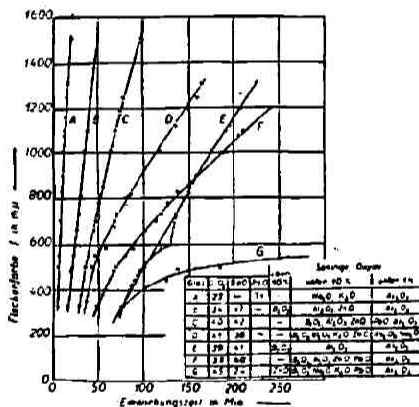
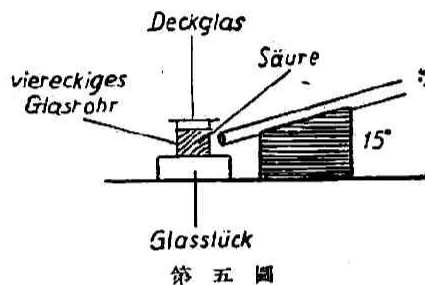
此の目的に使用せられる薬品としては water, fused salts, alkaline phosphate solutions, salt solutions, acid solutions 等があり, crown 硝子を除いては 1% 硝酸溶液が最も良い結果が得られる。

温度の點に於ては 10°C 上の毎に反應速度は約 2 倍になると述べてゐる。

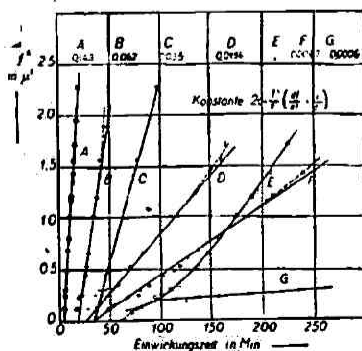
### III. 直接光線透過率を増大する目的を有せざる研究

#### a) E. Berger (1934)<sup>13)</sup>

本論文は酸溶液に硝子を浸したる時に表面に出来る汚點, 或ひは薄膜の生成速度について研究したるものである。



第六圖



第七圖

著者は第五圖の如き装置に依り 0.04 N-硝酸を硝子に作用せしめたる時に, 表面に生じる薄膜に依り起る干渉色を調べてゐると, 最初 schwarz grau になり順次に一次干渉色として Indigo, Blau, grün, gelb, orange, Purpur, Violett を過ぎて二次干渉色として同じ色を繰り返す。

其所で時間と其の干渉色を  $m\mu$  で表はした曲線を畫くと第六圖の如くなる。

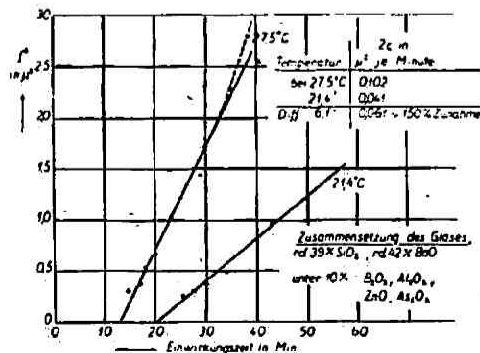
一般に珪酸の量が増すと, Fleckenempfindlichkeit は減少する。そして其の速度を支配するものは硝子中に於ける硝酸の擴散であり, 次式で表はされる如く薄膜の生成は Parabelgesetz で進行する。

$$\frac{df}{dt} = \frac{1}{f} \quad \text{or} \quad \frac{1}{d} \quad d \text{ は膜の厚さ}$$

積分すると

$$f^2 = 2c \cdot t \dots \dots \text{Parabel} \quad c \text{ は或る const}$$

此の有様を 7 種類の硝子について圖示したのが第七圖であり, 硝子の種類に依り "Induktionsperiode" が表はれてゐる事は甚だ興味ある事と思はれる。此の際 E が直線にならずに加速的に増大してゐる事に



第八圖



對しては充分の説明がなされてゐない様である。

溫度を變へた時の  $c$  の變化は第八圖に見られる如くである。

表面に生成する物は Silica gel であらうと述べてゐる。

#### b) L. Rayleigh (1937)<sup>14)</sup>

本論文は主として研磨せる光學硝子の表面に關するものであるが、試料硝子と屈折率の同じ溶液を作り、其の中へ硝子を浸した場合に硝子表面が内部と同じ屈折率を有するならば、溶液中の硝子に光線を當てても反射は起らないが、若し異つた屈折率の物が表面に出来てゐるならば反射が起ると云ふ原理に依り表面状態を調べてゐるのである。

普通の crown 硝子の場合に 5 cc. の二硫化炭素と 11 cc. のベンゼンの混液に浸すと反射はないが、表面を 2% の工業用弗酸で處理すると目で見た所一向に分らないが、混液に浸すと大分反射が生ずる故に表面に内部とは屈折率の異なる薄膜が出来てゐると云ふ事が分る。但し此の薄膜がどう云ふものであるかについての記述は何等見當らない。

#### c) A. Vasiak (1939~40)<sup>15)</sup>

著者は polarimetrischen methoden を用ひて硝子の表面に形成された薄膜について色々の實驗を行つた。

Polarimetrischen methode に依り非金属物質の屈折率  $n^*$  を決定するには、次の如き Fresnel 式を用ふ。

$$n^* = \sin^2 \varphi [1 - \tan^2 \varphi \tan^2 (a^* - 45^\circ)]$$

此の式に於て  $\varphi$  は Einfallswinkel,  $a^*$  は Analysatorwinkel を表はし, polarisationswinkel  $a$  は  $45^\circ$  に固定して置く。

此の式より  $\varphi$  及び  $a^*$  を知れば  $n^*$  が分るわけであり、此の  $n^*$  は表面に形成せられたる物の屈折率を示してゐるのであつて、普通分光學的に最小偏角を用ひて決定せる物質の屈折率を  $n$  とすれば  $n^*$  は一般に  $n$  よりも小である。

使用せる硝子は主として Flintglasprisma, crownglasprisma 及び石英である。

硫酸の一規定溶液を作用せしめると硝子表面に、酸の影響から硝子を保護する様な薄い膜を作り、ガラスを非常に抵抗性のある物にする。然し苛性ソーダの一規定溶液では硝子を保護する様な膜は少しも出来ない。

所が第七表に見られる如く苛性ソーダに 4 時間作用させた後に 5 時間硫酸に作用させると、單に硫酸に作用させたよりも一層  $n^*$  が減少する事が分つた。之は苛性ソーダの作用の下に硝

第 七 表

| Glasprisma              |   | $n^*$           |                         |                              | $n$    |
|-------------------------|---|-----------------|-------------------------|------------------------------|--------|
|                         |   | Anfangsablesung | Nach 4 Std. in NaOH Lös | Nach 5 Std. in $H_2SO_4$ Lös |        |
| Crown                   | 1 | 1.5638          | 1.5607                  | 1.4316                       | 1.5689 |
|                         | 2 | 1.5576          | 1.5576                  | 1.5294                       |        |
| Flint                   | 1 | 1.7280          | 1.7270                  | 1.3796                       | 1.7393 |
|                         | 2 | 1.7290          | 1.7299                  | 1.3830                       |        |
| interferenzfarbe        |   |                 |                         | Violett bis Blau             |        |
| Dicke der Schicht dm,m. |   |                 |                         | Ca. $2.4 \times 10^{-4}$     |        |



子の表面が活性化されたのであらう。

逆に第八表に見られる如く硫酸溶液中に4時間置いた硝子を28時間位苛性ソーダに作用させると  $n^*$  は増大する。即ち硫酸に依つて作られた膜は溶かされたのである。而も此の作用は crown glass に於ては Flint glass に於けるよりもはるかに大である。

第 八 表

| Glasprisma              | $n^*$                |                                     |                                |                                     |                                     | n      |
|-------------------------|----------------------|-------------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--------|
|                         | Anfangs-<br>ablesung | Nach 4 Std.<br>in $H_2SO_4$<br>Lös. | Nach 5 Std.<br>in NaOH<br>Lös. | Nachweit<br>28 Std. in<br>NaOH Lös. | Nachweit<br>24 Std. in<br>NaOH Lös. |        |
| Crown 1                 | 1.5651               | 1.4328                              | 1.3976                         | 1.5200                              | 1.5508                              | 1.5689 |
| 2                       | 1.5471               | 1.5308                              | 1.3935                         | 1.5569                              | 1.5630                              |        |
| Flint 1                 | 1.7270               | 1.5669                              | 1.5426                         | 1.6661                              | 1.7090                              | 1.7393 |
| 2                       | 1.7290               | 1.5676                              | 1.5592                         | 1.6365                              | 1.6978                              |        |
| interferenzfarbe        |                      | Dunkel purp.                        | Dunkel purp.                   | Rot                                 | Braun rot                           |        |
| Dicke der Schicht dm.m. |                      | $1.8 \times 10^{-4}$                | $1.8 \times 10^{-4}$           | $1.5 \times 10^{-4}$                | $0.98 \times 10^{-4}$               |        |

此の表面薄膜は屈折率の點より考へて石英と同じ物である。従つて石英では、苛性ソーダ、硫酸を4時間位作用させても何等の變化がないのは當然であらう。

干渉色より Müller-Pouillet, Lehrbuch der Physik III Optik S. 744 の表を利用する事に依り表面に出来た薄膜の厚さを計算した値を第七、八表の終りに掲げた。

本論文に於ては化學的抵抗性のみを問題として光線透過度については何等觸れてゐない。

#### d) K. Blodgett (1941)<sup>10)</sup>

本論文は光の干渉に依り單分子層の厚さを測定する gauge の製作を目標としたものである。

透明體の薄膜から反射する單色光の強度は cosine curve で變る。而して光が投射角  $15^\circ$  で當る時の厚さに依る強度の對數 (logarithm) の變化は  $n$  を薄膜の屈折率、 $\lambda$  を波長とすれば  $0.75 \lambda/4n$  と  $1.282 \lambda/4n$  の厚さの所で最大になる。

其所で此の臨界値 (critical value) に持つて行く爲めに、鉛硝子を硝酸で處理する事に依り Silica の薄膜を硝子の表面に作らうとするのである。以下本篇に關係ある部分のみ紹介する。

實驗に際しては新しく研磨した硝子を1%の硝酸に  $50^\circ C$  で作用させると、反射で見た時に干渉色として黃褐色、赤褐色、purple, deep purple, medium blue と變つて行く。而して之迄に大體一分半かゝる。

其の時に硝酸より出して蒸留水で洗つた後に爐中で  $70^\circ C$  に5分間保つて水を蒸發せしめる。

此の實驗の途中で分つた事は、薄膜の厚さが増すに従つて侵蝕速度は減少すると云ふ事であつて、鉛硝子の場合には最初一分半位ひ連續に硝酸溶液中に浸しておくと  $1.4 \lambda/4n$  の厚さ迄侵されるが、 $0.9 \lambda/4n$  の厚さ迄侵蝕した時に硝酸より取り出し、 $70^\circ C$  で5分間温めた後にもう一度硝酸に浸すともはや侵されなくなる。之は途中で一度取り出し乾燥せしめると、酸に對して硝子を保護する様な膜が出来てしまふのだと考へられる。

然し乍ら此の表面を布で強く摩擦すると  $0.002 \lambda/4n$  丈厚さが減少する。其所で著者は  $70^\circ C$  のかほりに  $350^\circ C$  で5分間熱して見た所が非常に強い膜が得られた。然し此の際に膜の厚さ

はわづかばかり薄くなる様である。

其の他我が國に於ても所々で酸處理の研究が行はれてゐるが、報文として發表せられたる物少き故に今回は割愛する。

#### IV. 結 語

以上を要約するならば次の如くなる。

- (1) 酸處理を施す前に試料表面を化學的に清淨にして置く事が必要である。苛性ソーダであらちめ洗つておくとも反應速度は大になる。
- (2) 藥品としては water, fused salts, alkaline phosphate solutions, salt solutions, acid solutions 等の比較的稀薄なる溶液が良い。
- (3) 作用溫度に就ては大體に於て  $10^{\circ}\text{C}$  上の毎に反應速度が約 2 倍になる。
- (4) 酸處理に依つて硝子表面の金屬酸化物が洗ひ去られて珪酸ゲルの様な物が残り、之が乾燥されると silica film になるのであらう。従つて珪酸含有量の異なる硝子は侵され難いのである。
- (5) Flecken の生成は、一般に直線的ではなく Parabelgesetz で進行する。
- (6) 反射減少度そのまゝが光線透過率増大になるかどうかについては、酸處理の場合特に多少疑問の餘地があると思はれる。
- (7) 研磨の際同時に化學的處理を行ひ得れば操作の上から云つて最も便利であり、Bugbee の特許は此の點甚だ重要な意味を有するが、同時に最良の研磨面が得られるかどうかについて少し疑問だと思はれる。

猶此の處理法を施せる硝子の光線透過度大、反復反射除去等の特性を利用して種々の光學器械の改良は勿論の事、活動寫眞及び Television 工業への應用も既にアメリカに於ては行はれんとしてゐるのである。

又此の方法を硝子の耐久度試験に應用せる例<sup>1)</sup>、單分子層の厚さを測定せんとする試み、及び光學硝子防蝕法への應用等種々あり、更に硝子器具を使用する化學反應に對する觸媒作用の點も考へられる事であり、多方面への發展が期待せられる様に思はれる。

#### 文 獻

- |   |   |
|---|---|
| 1) G. W. Morey, <i>J. Opt. Soc. Amer.</i> , <b>6</b> , 688 (1922).  | 10) M. P. Amy, <i>Rev. D'optique</i> , <b>6</b> , 305 (1927).   |
| 2) <i>Rev. Sci. Instr.</i> , <b>12</b> , 44 (1941).   | 11) A. Smakula, <i>Z. Instrument.</i> , <b>60</b> , 33 (1940).  |
| 3) K. B. Blodgett, <i>Phys. Rev.</i> , <b>55</b> , 391 (1939).  | 12) F. L. Jones 及 H. J. Homer, <i>Mellon Institute Symposium</i> (1940); <i>J. Opt. Soc. Amer.</i> , <b>31</b> , 34 (1941). |
| 4) C. H. Cartwright 及 A. F. Turner, <i>Glass. Ind.</i> , <b>21</b> , 220 (1940); <i>Bull. Amer. Phys. Soc.</i> , <b>13</b> , 10 (1938); <b>14</b> , 20 (1939); <b>15</b> , 11 (1940). | 13) E. Berger, <i>Glastechn. Ber.</i> , <b>12</b> , 189 (1934).   |
| 5) J. Strong, <i>J. Opt. Soc. Amer.</i> , <b>26</b> , 73 (1936).  | 14) Lord Rayleigh, <i>Proc. Roy. Soc.</i> , <b>A 160</b> , 507 (1937).  |
| 6) H. D. Taylor, <i>Eng. Pat.</i> , No. 29501 (1904).   | 15) A. Vasiak, <i>Koll. Zeit.</i> , <b>86</b> , 283 (1939); <i>Phys. Rev.</i> , <b>57</b> , 925 (1940).                     |
| 7) F. Kollmorgen, <i>Trans. Illuminating Eng. Soc.</i> , <b>11</b> , 220 (1916).  | 16) K. Blodgett, <i>Rev. Sci. Instruments.</i> , <b>12</b> , 10 (1941).   |
| 8) H. Schröder, <i>Ann. Phys.</i> , <b>39</b> , 55 (1941); <i>Z. tech. Physik</i> , <b>22</b> , 33 (1941).  | 17) F. L. Jones, <i>J. Amer. Ceramic Soc.</i> , <b>24</b> , 119 (1941).   |
| 9) I. L. Bugbee, <i>Amer. Pat.</i> , No. 1317481 (1919)   |   |